

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2002-321907

(P2002-321907A)

(43)公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 01 B 13/14

C 01 B 13/14

A 4 G 0 4 2

B 01 J 31/38

B 01 J 31/38

M 4 G 0 4 7

35/02

35/02

J 4 G 0 6 9

C 01 B 21/076

C 01 B 21/076

G 5 H 0 3 2

C 01 G 23/04

C 01 G 23/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-125951(P2001-125951)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(22)出願日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(72)発明者 青木 恒勇

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 鈴木 憲一

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面改質された無機系酸化物及び無機系酸窒化物

(57)【要約】

【課題】 可視光領域における光触媒として高い性能を有する表面改質された無機系酸化物及び無機系酸窒化物を提供する。

【解決手段】 酸窒化チタンの表面にアミノ基、アミド基、アジド塩、シアノ塩、シアノ酸塩、カルボン酸塩のうちの少なくとも1種の官能基または不純物を存在させると、表面改質されていない酸窒化チタンに比べ、可視光時の光触媒性能を大幅に向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に、アミノ基(NH₂-)、アミド基(-CO-NH-)、アジド塩(N₃-)、シアン塩(CN-)、シアン酸塩(OCN-)、カルボン酸塩(-COO-)のうちの少なくとも1種の官能基または不純物を有することを特徴とする表面改質された無機系酸化物または無機系酸塩化物。

【請求項2】 表面に、アミノ基(NH₂-)、アミド基(-CO-NH-)、アジド塩(N₃-)、シアン塩(CN-)、シアン酸塩(OCN-)、カルボン酸塩(-COO-)のうちの少なくとも1種の官能基または不純物を有することを特徴とする表面改質された酸化チタンまたは酸塩化チタン。

【請求項3】 請求項2記載の表面改質された酸化チタンまたは酸塩化チタンを含むことを特徴とする光触媒物質。

【請求項4】 請求項2記載の表面改質された酸化チタンまたは酸塩化チタンを含むことを特徴とする光化学電池電極物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒、光触媒、光化学電池電極等に使用することができる、表面改質された無機系酸化物及び無機系酸塩化物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、光触媒として酸化チタン(TiO₂)、特にアナターゼ型二酸化チタンが広く使用されている。このアナターゼ型二酸化チタンは、光触媒として使用されると、紫外光において触媒活性を示すが、可視光においてはほとんど触媒活性を示さない。太陽エネルギーの効率的な利用の観点からも、また太陽光以外の光源を使用するという観点からも、可視光照射下で動作する光触媒物質が必要となる。

【0003】現在、このような可視光領域で動作できる可視光動作型光触媒として酸塩化チタン(Ti-O-N)が注目されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の可視光動作型光触媒である酸塩化チタンは、可視光領域において良好な光触媒活性を示す物質である。しかし、太陽エネルギー等をより効率的に利用する為に、上記酸塩化チタン等の可視光動作型光触媒の性能をさらに向上させることが望ましい。

【0005】本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、可視光領域における光触媒として高い性能を有する表面改質された無機系酸化物及び無機系酸塩化物を提供する事にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、表面改質された無機系酸化物または無機

系酸塩化物であって、表面に、アミノ基(NH₂-)、アミド基(-CO-NH-)、アジド塩(N₃-)、シアン塩(CN-)、シアン酸塩(OCN-)、カルボン酸塩(-COO-)のうちの少なくとも1種の官能基または不純物を有することを特徴とする。

【0007】また、表面改質された酸化チタンまたは酸塩化チタンであって、表面に、アミノ基(NH₂-)、アミド基(-CO-NH-)、アジド塩(N₃-)、シアン塩(CN-)、シアン酸塩(OCN-)、カルボン酸塩(-COO-)のうちの少なくとも1種の官能基または不純物を有することを特徴とする。

【0008】上記各構成によれば、官能基または不純物により表面改質されるので、光触媒としての性能を向上できる。

【0009】また、光触媒物質であって、上記表面改質された酸化チタンまたは酸塩化チタンを含むことを特徴とする。

【0010】上記構成によれば、表面改質された酸化チタンまたは酸塩化チタンを含むことにより、光電変換効率の高い光触媒物質を実現できる。

【0011】また、光化学電池電極物質であって、表面改質された酸化チタンまたは酸塩化チタンを含むことを特徴とする。

【0012】上記構成によれば、表面改質された酸化チタンまたは酸塩化チタンを含むことにより、キャリア移動効率が向上された高性能な光化学電池電極物質を実現できる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態(以下実施形態という)を説明する。

【0014】本発明者らは、酸化チタン等の無機系酸化物及び酸塩化チタン等の無機系酸塩化物の光触媒としての活性を向上させる為に、これらの物質の表面を改質することができる表面不純物或いは官能基を種々検討した。その結果、アミノ基(NH₂-)、アミド基(-CO-NH-)、アジド塩(N₃-)、シアン塩(CN-)、シアン酸塩(OCN-)、カルボン酸塩(-COO-)等を表面不純物或いは官能基として使用することが好適であることを見出した。これらの各物質のうちの少なくとも1種の官能基または不純物を無機系酸化物または無機系酸塩化物の表面に存在させると、無機系酸化物または無機系酸塩化物表面と光触媒反応による被分解物質との界面において、高い触媒活性効果を発揮する。

【0015】上記無機系酸化物または無機系酸塩化物は、光触媒として使用することができるものであり、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化タンゲステン、酸化珪素、酸化ニオブ及びこれらの酸塩化物等が挙げられる。無機系酸化物または無機系酸塩化物としては、これらの物質のうちから選ばれた1つまたは

複数を用いることができるが、酸化チタンと酸窒化チタンとが光触媒として特に好適である。ただし、必ずしも上記各物質に限定されるものではない。

【0016】このような無機系酸化物及び無機酸窒化物の表面改質は、これらと所定の有機化合物との混合物を加熱することにより行なう。この場合の有機化合物としては、窒素及び酸素の少なくともいずれか1つを含むものが好適であり、例えば、アミン、アミノ酸、アミノ酸塩、アミド、アジド、シアノ、シアノ塩、シアノ酸、シアノ酸塩、カルボン酸、カルボン酸塩、尿素、尿素化合物、カルバミン酸、カルバミン酸塩、シアヌル酸、シアヌル酸塩、クロロギ酸エステル等がある。これらの物質のうち少なくとも1種類の有機化合物を用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。特に、毒性、反応性等の観点から、取扱いが容易で反応性の高い尿素が好適である。

【0017】上述した無機系酸化物または無機系酸窒化物と上記有機化合物との混合比は任意で良いが、例えば無機系酸化物としてアナターゼ型二酸化チタン粉末を使用し、有機化合物として尿素粉末を使用する場合には、二酸化チタン粉末100に対し尿素粉末を0.1以上1万未満のモル重量比で混合することが望ましい。これは、0.1未満のモル重量比では尿素が少なすぎて二酸化チタン粉末表面に十分な量の表面不純物或いは官能基を形成させることができない為であり、また1万以上のモル重量比では、尿素粉末が過剰となる為である。

【0018】ここで、二酸化チタン粉末100に対し、尿素粉末を0.1以上10未満のモル重量比で混合する場合、好ましくは0.2以上5未満のモル重量比で混合する場合には、その混合物を加熱することにより前述した不純物または官能基を表面に有する、表面改質された二酸化チタン粉末を得ることができる。

【0019】さらに、二酸化チタン粉末100に対し、尿素粉末を約10以上1万未満のモル重量比で混合する場合、好ましくは20以上500未満のモル重量比で混合する場合には、その混合物を加熱することにより、二酸化チタンの窒化が同時に起き、前述した不純物または官能基を表面に有する、表面改質された酸窒化チタン粉末を得ることができる。

【0020】上述した混合物の加熱温度としては、無機系酸化物または無機系酸窒化物と所定の有機化合物とが反応して当該無機系酸化物または無機系酸窒化物の表面に上記不純物または官能基が形成される温度であれば良い。例えば、無機系酸化物としてアナターゼ型二酸化チタン粉末を使用し、有機化合物として尿素粉末を使用する場合には、130℃以上800℃以下が好ましい。これは、尿素の融点である130℃未満では尿素が固体粉末状であり、尿素と二酸化チタン粉末とがほとんど反応しない為であり、また、800℃以上では二酸化チタン粉末表面に形成された上記不純物または官能基が脱離ま

たは分解してしまう為である。

【0021】また、上記混合物を加熱する際には、どのような雰囲気であっても良く、特に限定はされないが、大気中、窒素ガス中、アルゴンガス中、アンモニアガス中などが好適である。

【0022】なお、以上に述べた実施形態では、無機系酸化物または無機系酸窒化物と所定の有機化合物とがともに粉末の形状である場合を説明したが、必ずしもこれに限定されるものではない。例えば、薄膜状の無機系酸化物または無機系酸窒化物に液状の有機化合物を塗布し加熱して反応させる方法とすることもできる。

【0023】以上の実施形態では、無機系酸化物または無機系酸窒化物を光触媒として用いる例を説明したが、これを所定の化学反応の触媒として用いる場合にも、触媒表面に存在する不純物または官能基により触媒反応物質の吸着能或いは反応物質と触媒との間のキャリア移動速度や移動効率が向上でき、高活性の触媒とすることができる。

【0024】また、光化学電池電極として使用する場合にも、不純物や官能基により表面準位が形成され、キャリア移動速度及び移動効率が高く高性能な光化学電池電極を得ることができる。さらに、無機系酸化物または無機系酸窒化物と色素などを組合わせたものを光化学電池電極として使用する場合にも、有機物の吸着能や有機物との間のキャリア移動速度や移動効率が向上でき、高性能な光化学電池電極とことができる。

【0025】以上に述べた実施形態の具体例を、以下に実施例として説明する。

【0026】実施例1. 表面改質された酸窒化チタン光触媒物質を以下の方法で作製した。

【0027】アナターゼ型二酸化チタン粉末と尿素粉末とを、100対100のモル重量比で混合し、アンモニアガス中において400℃で30分間加熱した。この処理により、粉末は橙色に変化する。色が変化するのは、二酸化チタン粉末に窒素が導入されて酸窒化チタンとなる為である。この処理により得られた粉末を水洗、乾燥する。

【0028】このようにして作製された表面改質された酸窒化チタン粉末の表面に存在する不純物と官能基を顕微IR法(透過法)で分析すると、図1に示されるIRスペクトルが得られる。

【0029】図1には、横軸に波数が、縦軸に吸光度がそれぞれ示されている。図1から分かるように、3350cm⁻¹、3220cm⁻¹にアミノ基(NH₂-)に由来する吸収ピークが認められ、2050cm⁻¹にアジド塩(N₃-)、シアノ塩(CN-)、シアノ酸塩(OCN-)、アミド基(-CO-NH-)に由来する吸収ピークが認められ、1640cm⁻¹、1550cm⁻¹にアミド基(-CO-NH-)、カルボン酸塩(-COO-)に由来する吸収ピークが認めら

れる。なお、 $600\sim800\text{ cm}^{-1}$ の幅の広い吸収ピークは $\text{Ti}-\text{O}$ に由来する吸収ピークであり、 1650 cm^{-1} の吸収ピーク及び 3400 cm^{-1} 付近の幅の広い吸収ピークは H_2O 、 $-\text{OH}$ に由来する吸収ピークである。これら $\text{Ti}-\text{O}$ 、 H_2O 、 $-\text{OH}$ に由来する吸収ピークは、本発明において特徴となる表面不純物または官能基に由来するものではない。

【0030】以上より、本実施例に係る酸塗化チタン粉末の表面には、アミノ基、アジド塩、シアン塩、シアン酸塩、アミド基、カルボン酸塩が不純物または官能基として存在していることが分かる。

【0031】実施例2、表面改質された酸化チタン光触媒物質を以下的方法で作製した。

【0032】アナターゼ型二酸化チタン粉末と尿素粉末とを100対1のモル重量比で混合し、この混合粉末をアルゴンガス中において 450°C で30分間加熱した。この処理により粉末の色は変化しない。色が変化しないのは実施例1に比べて尿素粉末の量が少なくかつ熱処理ガスがアルゴンガスである為、二酸化チタンが塗化されない為である。この処理により得られた粉末を水洗、乾燥した。

【0033】上記方法で作成された表面改質された酸化チタン粉末の表面に存在する不純物と官能基を顕微IR法(透過法)で分析すると、実施例1と同様にアミノ基(NH_2-)、アミド基($-\text{CO}-\text{NH}-$)、アジド塩(N_3-)、シアン塩($\text{CN}-$)、シアン酸塩($\text{O}-\text{CN}-$)、カルボン酸塩($-\text{COO}-$)に由来する吸収ピークが認められた。

【0034】比較例1、表面に不純物や官能基を有しない酸塗化チタン光触媒物質を以下的方法で作成した。 *30

【0035】アナターゼ型二酸化チタン粉末をアンモニアガス中において 600°C で3時間加熱した。この処理により、粉末は黄色に変化する。この処理により得られた粉末を水洗、乾燥した。この方法で作成された酸塗化チタン粉末の表面に存在する不純物と官能基を顕微IR法(透過法)で分析しても、上記の不純物や官能基に由来する吸収ピークは認められなかった。

【0036】比較例2、表面に不純物や官能基を有しない酸化チタン光触媒物質として、例えば市販されている10アナターゼ型二酸化チタン粉末を用いることができる。この酸化チタン粉末の表面に存在する不純物と官能基とを顕微IR法(透過法)で分析した結果が図2に示される。図2のIRスペクトルに示されるように、実施例1で認められた表面に存在する不純物や官能基に由来する吸収ピークは認められなかった。

【0037】以上の実施例1、実施例2、比較例1、比較例2で製造された光触媒の性能の評価を以下の方法によって行なった。

【0038】光触媒粉末(5mg)を懸濁させた有機色素(インジゴカルミン)水溶液($120\mu\text{M}$ 、 10cc)に紫外線(10W ブラックライト蛍光燈、 1.3mW/cm^2)または可視光(10W 白色蛍光燈、紫外線カットフィルタで波長 400 nm 以下の成分をカットしたもの、 1.0mW/cm^2)を照射した。光照射により光触媒が有機色素を酸化し、溶液が脱色されるので、この脱色速度の測定を行ない、性能評価とした。脱色速度、すなわち光照射1時間当たりの水溶液の吸光度減少速度が表1に示される。

【0039】

【表1】

サンプル	紫外線照射時吸光度減少速度 (ABS/hr)	可視光照射時吸光度減少速度 (ABS/hr)
酸化チタン(比較例2)	3.6	0.13
酸化チタン(実施例2)	4.2	0.32
酸塗化チタン(比較例1)	1.1	0.17
酸塗化チタン(実施例1)	1.7	0.67

表1に示されるように、紫外線照射時及び可視光照射時のいずれについても、吸光度減少速度は比較例2よりも実施例2の方が速く、また、比較例1よりも実施例1の方が速かった。このように酸化チタンまたは酸塗化チタンに関しては、その表面にアミノ基、アミド基、アジド塩、シアン塩、シアン酸塩、カルボン酸塩という不純物或いは官能基を有するものの方が、このような不純物または官能基を有さないものよりも光触媒性能が向上していることが分かった。

【0040】特に、実施例1の表面改質された酸塗化チタンでは、比較例1の表面改質されていない酸塗化チタンに比べて可視光領域における光触媒性能が約4倍となり、表面に不純物または官能基を存在させることにより*

※大幅に性能向上が図れることが分かる。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

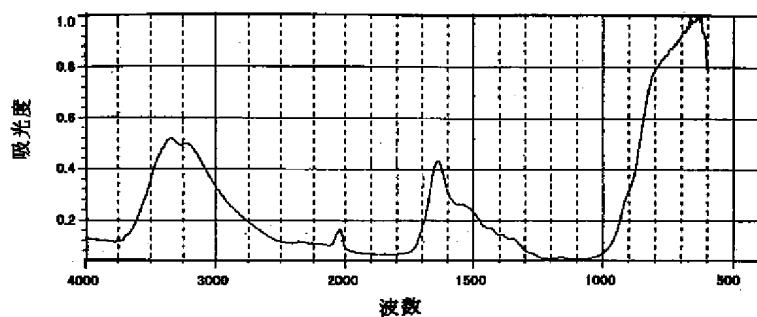
40 表面改質された無機系酸化物または無機系酸塗化物は、表面改質されていないものに比べ、光触媒性能を向上させることができる。特に、可視光領域における光触媒性能は表面改質された触媒が表面改質されていないものの約4倍の性能向上を達成できる。

【図面の簡単な説明】

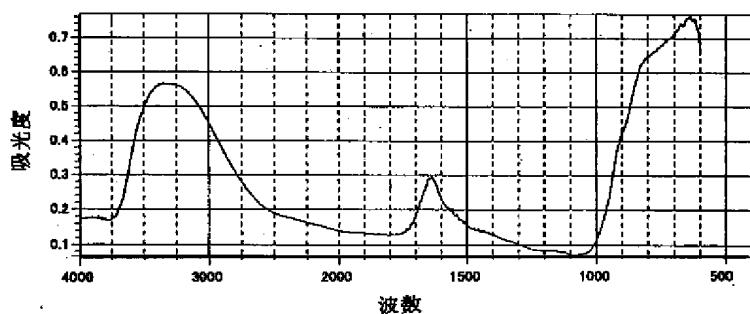
【図1】 本発明に係る表面改質された酸塗化チタンのIRスペクトルを示す図である。

【図2】 表面改質されていない二酸化チタン粉末のIRスペクトルを示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.C1.7
H O 1 M 14/00

識別記号

F I
H O 1 M 14/00

テーマコード(参考)
P

(72) 発明者 森川 健志
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者 多賀 康訓
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4G042 DA01 DB27 DC03 DE12
4G047 CA02 CB08 CC03 CD03
4G069 AA03 BA04A BA04B BA21A
BA21B BA48A BB20A BB20B
BC50A BC50B BE08A BE08B
BE13A BE13B BE14A BE14B
BE19A BE19B BE20A BE20B
BE43A BE43B CA10 EA01Y
5H032 AA06 AS16 EE16 EE17

PAT-NO: JP02002321907A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002321907 A
TITLE: SURFACE MODIFIED INORGANIC
OXIDE AND INORGANIC
OXYNITRIDE
PUBN-DATE: November 8, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AOKI, TSUNETAKE	N/A
SUZUKI, KENICHI	N/A
MORIKAWA, KENJI	N/A
TAGA, YASUNORI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC	N/A

APPL-NO: JP2001125951

APPL-DATE: April 24, 2001

INT-CL (IPC): C01B013/14 , B01J031/38 ,
B01J035/02 , C01B021/076 ,
C01G023/04 , H01M014/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface modified inorganic oxide and inorganic oxynitride

which have high performance as a photocatalyst in the visible light spectrum.

SOLUTION: The photocatalyst performance in the visible light spectrum is much improved, compared with titanium oxynitride without surface modification, by the existence, on the surface of titanium oxynitride, of one or more of functional groups out of an amino group, an amido group, azide salt, cyanide salt, cyanate, and carboxylate, or impurities.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO